



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 305**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/068 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09004431 .4**
96 Fecha de presentación : **27.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2251914**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación de una capa antirreflectante sobre una oblea de silicio.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.07.2011

73 Titular/es: **KIOTO PHOTOVOLTAICS GmbH**
Solarstrasse 1
9300 St. Veit, AT

72 Inventor/es: **Kröner, Friedrich**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 305 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la aplicación de una capa antirreflectante sobre una oblea de silicio.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de una capa antirreflectante sobre una oblea de silicio y a una oblea de silicio correspondiente.

10 Una oblea de silicio genérica, que debe suministrar posteriormente corriente en una célula solar en una instalación fotovoltaica, presenta, por ejemplo, sobre una de sus superficies principales un denominado dopaje p del silicio, usualmente mediante unos elementos del grupo tercero de la tabla periódica de los elementos (por ejemplo, boro, indio, aluminio o galio). "Sobre una superficie" incluye, en cada caso, una profundidad de penetración determinada perpendicularmente con respecto a la superficie principal.

15 Sobre la segunda superficie principal opuesta de la oblea hay que aplicar a continuación el dopaje n mencionado. Esto tiene lugar en el estado de la técnica, de tal manera que se deja que penetren (se difundan), desde un gas apto a alta temperatura, átomos de fósforo en la superficie principal de la oblea de silicio que más tarde estará orientada hacia el Sol. Esta capa de conductividad n es usualmente extremadamente delgada, para que la luz pueda avanzar sin impedimentos hasta la unión pn (entre una de las superficies principales de conductividad n y la otra superficie principal de conductividad p). El espesor de la capa de conductividad n es, por ejemplo, inferior a 0,001 mm, mientras que la propia oblea presenta un espesor (distancia entre las superficies principales), por ejemplo, comprendido entre 0,1 y 0,4 mm.

20 El inconveniente del dopaje n conocido consiste en que se utilizan en parte gases altamente venenosos, los cuales pueden contener fosfina, o gases corrosivos, tales como POCl_3 y que únicamente una parte del fósforo que se ofrece (generalmente menos del 50%) pasa a la célula solar.

25 Por el estado de la técnica, es conocido además revestir las células solares (obleas de silicio) sobre su superficie principal con dopaje n con una capa delgada, la cual está formada como capa antirreflectante, con el fin de reducir pérdidas a causa de la reflexión de la luz. La capa se aplica, por ejemplo, en un reactor de vacío lleno con amoníaco gaseoso y silano, a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C.

30 La invención se plantea el problema de proporcionar una oblea de silicio, la cual presenta una capa antirreflectante eficaz y que se pueda fabricar en un procedimiento sencillo sin utilización de gases peligrosos.

35 La idea fundamental de la invención es formar la capa antirreflectante con la ayuda de un proceso electroquímico (galvánico). Esta técnica de procedimiento permite, al mismo tiempo, iniciar el dopaje n mediante un proceso electroquímico.

40 En una única etapa del procedimiento se puede conseguir, de esta manera, una precipitación sobre la superficie principal correspondiente, que permite a continuación, durante un tratamiento térmico posterior, tanto el dopaje n en la zona de la superficie como también la creación de la capa antirreflectante.

45 Al mismo tiempo, es posible conducir hacia la célula solar o al interior de la misma la proporción de fósforo que se necesita para el dopaje. El procedimiento presenta la ventaja adicional de que el fósforo está presente en forma de iones fosfato, es decir en forma oxidada. El fósforo está disponible, al mismo tiempo en representación de todos los elementos del 5º grupo principal del sistema periódico de los elementos.

50 Una característica importante es que la capa antirreflectante tiene, gracias a una proporción de elementos del 5º grupo principal del sistema periódico de los elementos (además del componente principal de silicato) propiedades ópticas excelentes con vistas a evitar reflexiones de la luz, que se pueden variar adicionalmente mediante el espesor de la capa.

55 En su forma de realización general, la invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de una capa antirreflectante sobre una oblea de silicio con las etapas según la reivindicación 1.

60 El documento DE 33 40 874 A1 debe tomarse un procedimiento para la fabricación de una célula solar. En el mismo, se aplica una primera capa como fuente de difusión para la fabricación de una unión pn sobre un cuerpo semiconductor y sobre esta primera capa tiene lugar la aplicación de otra capa para la fabricación de una capa antirreflectante.

65 Una oblea de silicio, que se puede fabricar con el procedimiento según la invención, está caracterizada porque presenta las siguientes características:

- una superficie principal con dopaje n,
- una capa antirreflectante dispuesta encima, la cual presenta un espesor comprendido entre 50 y 250 nm, y

- que consta de un vidrio de sílice con proporciones de elementos del 5º grupo principal del sistema periódico de los elementos.

5 La capa antirreflectante debería absorber la luz roja en más del 90%, lo cual es posible con un vidrio sobre la base de SiO_2 y P_2O_5 . Al mismo tiempo, lo mejor es que la proporción de SiO_2 sea superior al 80% en masa.

10 Según una forma de realización en el procedimiento según la invención, el tiempo de permanencia de la oblea de silicio en la cuba y en el horno se selecciona, de tal manera que la capa antirreflectante presente un espesor superior a 150 nm y/o la superficie principal con dopaje n presente un espesor (perpendicularmente con respecto a la superficie principal) comprendido entre 100 y 1.000 nm.

15 Con la primera etapa del procedimiento esbozada (revestimiento estanco a los fluidos de una superficie principal), se asegura que durante el tratamiento electroquímico posterior únicamente la superficie restante entra en interacción con la solución. Al mismo tiempo, la obturación puede tener lugar con un elemento el cual, salvo puntos de aspiración, está en contacto en toda su superficie contra la oblea de silicio y se encarga de la función de ánodo.

20 La oblea es sumergida, en la siguiente etapa del procedimiento, en una cuba en la solución mencionada, la cual contiene por lo menos 2 componentes: iones de silicato, los cuales son esenciales para la formación posterior de la capa antirreflectante, e iones dopantes, que sirven para el dopaje n de la superficie principal no cobertora de la oblea. Los iones de silicato son aniones del ácido silícico y/o aniones de sales del ácido silícico (tales como vidrio soluble).

25 La separación electroquímica (por ejemplo de los electrolitos acuosos) de la solución sobre la superficie principal no recubierta de la oblea tiene lugar mediante paso de corriente. Al mismo tiempo, el sustrato (de la oblea de silicio) está conectado como ánodo y en la cuba está dispuesto un electrodo contrario (cátodo).

30 El tiempo de permanencia de la oblea en la cuba se orienta de acuerdo con el grado de la separación (anódica) deseada de los iones de silicato y de dopaje. Por regla general, el proceso de lleva a cabo hasta la formación de un espesor de capa temporal comprendido entre 100 y 300 nm.

35 A continuación, la oblea con la precipitación de electrolito sobre su superficie principal es retirada de la cuba, secada y calentada (cocida), en particular en un horno, térmicamente hasta una temperatura superior a los 700°C, con el fin de incorporar la cantidad deseada de átomo de dopaje en la red de silicio de la oblea. Al mismo tiempo, se forma sobre la superficie de la oblea de silicio la capa antirreflectante vítrea deseada.

Como átomos de dopaje del quinto grupo principal del sistema periódico de los elementos son adecuados, en especial, los átomos de fósforo.

40 El procedimiento se puede optimizar mediante la adición de un acelerador de la reacción a la solución galvánica. El acelerador de la reacción comprende, por ejemplo, iones titanio, los cuales se pueden introducir como tetraetilortotitanato, o citrato trisódico.

45 Típicamente el tiempo de permanencia de la oblea en la cuba está comprendido entre 2 y 10 minutos, habiéndose demostrado como favorable un tiempo de permanencia de 4 a 6 minutos, partiendo de una tensión comprendida entre 10 y 30 voltios y un flujo de corriente comprendido entre 25 y 150 mA/dm^2 , siendo suficientes 30 a 100 mA/dm^2 para el efecto deseado.

50 Tras la retirada de la oblea de la pila debería dejarse que escurriese en primer lugar el electrolito acuoso sobrante, antes de que se inicie el proceso de secado propiamente dicho, el cual dura usualmente entre 0,5 y 5 minutos. El proceso de secado se puede acelerar en un espacio calentado con anterioridad.

55 Para el secado se puede utilizar, por ejemplo, radiadores de calor eléctricos. El secado tiene lugar a continuación, mediante radiación. Los radiadores de calor con una potencia comprendida entre 250 y 750 vatios son suficientes para alcanzar el secado deseado en el transcurso del intervalo de tiempo mencionado.

60 El secado se puede combinar también con una etapa del procedimiento posterior, en la que tiene lugar el dopaje propiamente dicho y la formación de una superficie de vidrioado sobre la oblea. Para ello es necesaria una temperatura del entorno superior a 700°C, habiéndose demostrado como favorables temperaturas comprendidas entre 800 y 1.100°C. Partiendo de este intervalo de temperaturas, el tiempo de permanencia de la oblea en el horno es típicamente de 10 a 30 minutos, por ejemplo de 15 a 25 minutos. Mediante ajuste de la duración y la temperatura se incorpora la cantidad deseada de iones de dopaje en la red de silicio de la oblea de silicio, hasta que la red de silicio presenta la densidad deseada de átomos de dopaje y está formada la capa antirreflectante vítrea.

65 En la medida en que se utilice una oblea dopada p ya sobre la otra superficie principal, el proceso de dopaje se finaliza posteriormente. En caso contrario, debe tener lugar, en una etapa de trabajo separada, el dopaje p (dopaje

del lado posterior), por ejemplo, mediante la separación electroquímica de ácido bórico y mediante una separación de vidrio de sílice que contiene boro.

5 Para poder tomar la tensión que se genera gracias al llamado efecto de capa de barrera de ambos lados de la célula solar hay que disponer contactos metálicos en el lado anterior y posterior. La disposición de los contactos metálicos no pertenece al presente procedimiento. Se trata brevemente a continuación únicamente por completitud:

10 Sobre el lado delantero, es decir, en la superficie principal con dopaje n de la oblea, se aplica para ello una rejilla metálica, y ello en puntos en los cuales con anterioridad se había retirado de nuevo la capa antirreflectante. La rejilla metálica está realizada, usualmente, a partir de pistas conductoras individuales, que se pueden completar para dar una estructura de pista conductora y que forman un primer electrodo, mientras que la segunda superficie principal, es decir la superficie principal con dopaje p, es formada como segundo electrodo con polaridad inversa. Esto puede tener lugar en la totalidad de la superficie. Las pistas conductoras deben asegurar, por un lado, el aprovechamiento óptimo de la superficie para la obtención de corriente y, por el otro, obstaculizar tan poco como sea posible la incidencia de la luz sobre la célula solar. Por ello, las estructuras de pistas conductoras están constituidas con frecuencia por dos o tres denominados Busbar (contactos para soldar), los cuales se extienden paralelos y a distancia entre sí a lo largo de la superficie principal y de un gran número de pistas conductoras estrechas (denominadas Finger), que se extienden perpendicularmente respecto de la misma, que desembocan en el Busbar asociado en cada caso y que están conectadas eléctricamente con el mismo.

20 Sobre el lado posterior (la superficie principal dopada p) se pueden aplicar contactos para soldar (Busbars) correspondientes.

25 Varias células solares formadas de esta manera se conectan, a través de cintas de soldadura, para formar un llamado String. Las obleas individuales están conectadas, al mismo tiempo, en serie.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la aplicación de una capa antirreflectante sobre una oblea de silicio con las etapas siguientes:
- 5 1.1 una primera superficie principal de la oblea está recubierta de manera estanca a los fluidos,
- 1.2 la oblea es sumergida a continuación en una cuba, la cual contiene una solución sobre la base de aniones del ácido silícico y/o de aniones de por lo menos una sal del ácido silícico, así como iones de dopaje de por lo menos un elemento del 5º grupo principal del sistema periódico de los elementos,
- 10 1.3 para la separación electroquímica de aniones sobre la segunda superficie principal, no recubierta, de la oblea se aplica corriente continua entre la oblea conectada como ánodo y otro electrodo conectado como cátodo,
- 1.4 tras un tiempo de permanencia en la cuba la oblea es retirada de la cuba y,
- 15 1.5 a continuación, es secada así como cocida a una temperatura superior a 700°C, hasta que está incorporada una cantidad deseada de átomos de dopaje en la red de silicio de la oblea y se ha formado sobre la segunda superficie principal de la oblea de silicio una capa antirreflectante vítrea.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo de permanencia de la oblea de silicio en la cuba y en el horno se selecciona de tal manera que la capa antirreflectante presente un espesor comprendido entre 50 y 250 nm.
- 3, Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los iones de dopaje son iones fósforo.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo de permanencia de la oblea de silicio en la solución es de 2 a 10 minutos.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la separación electroquímica tiene lugar para una intensidad de corriente comprendida entre 50 y 150 mA/dm².
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oblea de silicio es cocida en un horno a una temperatura comprendida entre 800 y 1.100°.